

High temp. yttrium barium copper oxide superconductor prodn. - from yttria, hydrated barium hydroxide and copper oxide by two-stage firing process

Patent Number: DE4216545
Publication date: 1993-12-16
Inventor(s): JAEGER PAUL (DE); KOEHLER KARL (DE); PARK JAI WON (DE)
Applicant(s): SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ DE4216545
Application Number: DE19924216545 19920519
Priority Number(s): DE19924216545 19920519
IPC Classification: C04B35/50 ; C04B35/00 ; C01G3/00 ; H01B12/00
EC Classification: C01G3/00D, C04B35/45D2, C04B35/64, H01L39/24J
Equivalents:

Abstract

Prodn. of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ high temp. superconductor material comprises (a) intensively grinding and mixing Y_2O_3 , hydrated $\text{Ba}(\text{OH})_2$ contg. max. 2.5 mol. H_2O per mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, and CuO ; (b) firing the compacted material by heating at 80-100 deg. C/hr. from ambient temp. to 880-900 deg. C to drive off any CO_2 combined as carbonate in the material, heating to 920-950 deg. C, holding at this temp. for 5-15 hrs. and then cooling, the cooling rate being 25-60 deg./hr. down to 500 deg. C; and (c) intensively mixing and crushing the material, pressing at 500-1000 bars and re-firing by heating to 935-945 deg. C, holding at this temp. for 15-25 hrs. and cooling, the cooling rate being 250-60 deg. C/hr. down to 500 deg. C.. Steps (b) and (c) are carried out in the presence of O_2 at least between reaching 880 deg. C during heating and reacting 200 deg. C during cooling.
ADVANTAGE - The superconductor material has high homogeneity and thus an attainable high critical temp. (92K), as well as an extremely low carbon content (below 0.02).

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 42 16 545 C 1

⑤① Int. Cl.⁵:
C 04 B 35/50
C 04 B 35/00
C 01 G 3/00
H 01 B 12/00

②① Aktenzeichen: P 42 16 545.8-45
②② Anmeldetag: 19. 5. 92
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 12. 93

DE 42 16 545 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Solvay Barium Strontium GmbH, 3000 Hannover, DE

⑦② Erfinder:
Jäger, Paul, 5462 Bad Honningen, DE; Köhler, Karl,
3201 Diekhöfen, DE; Park, Jai Won, 3400 Göttingen,
DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 39 32 423 C2
DE 38 10 115 C1
DE 38 31 383 A1
JP 1-111768 A2: in Patents Abstracts of Japan, C-622,
25. Juli 1989, Vol. 13, Nr. 331;
JP 63-291850 A2: in Patents Abstracts of Japan,
C-579, 23. März 1989, Vol. 13, Nr. 119;

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Material auf Basis von Yttrium-Barium-Kupferoxid
sowie hierfür verwendbare Vormischung

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von
Hochtemperatursupraleiter-Material auf Basis von Yttrium-
Barium-Kupferoxid, wobei man insbesondere wasserhaltiges
Bariumhydroxid als ein Ausgangsmaterial verwendet und
kalzinert, glüht, abkühlt und erneut glüht. Beschrieben
werden weiterhin neue Vormischungen zur Herstellung von
Hochtemperatursupraleiter-Material.

DE 42 16 545 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zu Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Material auf Basis von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und eine Vormischung.

Hochtemperatursupraleiter-Material auf Basis von Yttrium-Barium-Kupferoxid, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, worin $x < 0,15$ ist, sogenanntes 1-2-3-Supraleitermaterial, kann durch Vermischen von pulverisiertem Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid, 12-stündiges Kalzinieren der Mischung bei 950°C , Abkühlen, Verreiben, Pressen, erneutes Erhitzen auf 90°C und 12-stündiges Halten bei dieser Temperatur und langsames Abkühlen im Sauerstoffstrom hergestellt werden, s. K. Roth, Chemie in unserer Zeit 21 (1988), Seiten 30 bis 32.

Die JP 1-111 768 A2 (Patent Abstracts of Japan, C-622, 25. Juli 1989, Vol. 13/No. 331) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Supraleiter-Material, welches Yttrium ausdrücklich nicht enthält. Man geht u. a. aus von Bariumhydroxid-Octahydrat und calciniert in der ersten Calcinationsstufe bei niedriger Temperatur.

Die JP 63-291 850 A2 (Patent Abstracts of Japan, C-579, 23. März 1989, Vol. 13/No. 119) beschreibt die Herstellung von Yttrium-Barium-Kupferoxid-Supraleiter-Material. Dabei geht man aus von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Y_2O_3 und CuO , calciniert in der ersten Stufe bei 900°C und in der zweiten Stufe bei 1050°C .

Die DE 38 31 383 A1 geht bei der Herstellung von Supraleiter-Material aus von BaO , wobei die Sintertemperatur in der zweiten Calcinationsstufe 6 Stunden nicht wesentlich überschreiten soll.

Die DE 38 10 115 C1 geht zur Herstellung von Supraleiter-Material von Bariumcarbonat aus. Die zweite Calcination wird je nach Zusammensetzung des Pulvergemisches bei 800°C bis 1030°C durchgeführt.

Die DE 39 32 423 C2 geht zur Herstellung von Supraleiter-Material, welches neben Yttrium noch ein Lanthaniden-Element enthält, aus von Bariumcarbonat. Die Sintertemperatur soll üblicherweise im Bereich von 950°C bis 975°C liegen.

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung eines supraleitenden Materials mit hoher Homogenität und dadurch erzielbarer hoher Sprungtemperatur. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Material auf Basis von Yttrium-Barium-Kupferoxid, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, sieht vor, daß als Ausgangsverbindungen Yttriumoxid (Y_2O_3), wasserhaltiges Bariumhydroxid, dessen Wassergehalt einer Menge von maximal 2,5 Mol H_2O pro Mol Bariumhydroxid entspricht, und Kupferoxid verwendet werden, und wobei

- a) die Ausgangsverbindungen intensiv vermahlen und dabei intensiv miteinander vermischt werden,
- b) das Mahlgut in kompakter Form kalziniert, gegläht und abgekühlt wird, indem das Mahlgut zunächst mit einer Geschwindigkeit von 80 bis 100°C pro Stunde von Umgebungstemperatur auf 880°C bis 900°C aufgeheizt wird, um etwaiges, im Mahlgut als Carbonat gebundenes CO_2 auszutreiben, dann auf eine Endtemperatur von 920°C bis 950°C aufgeheizt, dann 5 bis 15 Stunden bei der Endtemperatur gehalten, das Gut dann abgekühlt wird, und zwar ab 500°C mit einer Geschwindigkeit von 25 bis 60°C pro Stunde,

- c) das abgekühlte Gut unter intensiver Vermischung zerkleinert, das zerkleinerte Gut bei einem Druck von 500 bis 1000 bar verpreßt und das verpreßte Gut erneut gegläht wird, indem das verpreßte Gut zunächst auf eine Endtemperatur von 935°C bis 945°C gebracht, das Gut 15 Stunden bis 25 Stunden lang bei der Endtemperatur gehalten und dann abgekühlt wird, und zwar ab 500°C mit einer Geschwindigkeit von 25°C bis 60°C pro Stunde,

wobei in den Stufen b) und c) mindestens zwischen dem Erreichen einer Temperatur von 880°C beim Aufheizen und dem Erreichen einer Temperatur von 200°C beim Abkühlen in Anwesenheit von Sauerstoff gearbeitet wird.

Das Aufheizen auf 880 bis 900°C dient dazu, etwaig im Mahlgut als Carbonat gebundenes Kohlendioxid auszutreiben. Man kann das Mahlgut gegebenenfalls im angegebenen Temperaturbereich halten, bis kein Kohlendioxid mehr freigesetzt wird. Gewünschtenfalls kann man mit einem Inertgasstrom wie Stickstoff oder Sauerstoff spülen. Das Glühen folgt in Stufe b) im Temperaturbereich von 920°C bis 950°C . Hierbei sintert das Material, es soll aber nicht schmelzen.

In Stufe c) kühlt man, gewünschtenfalls auch schon ab Erreichen einer Temperatur von 600°C oder noch höher, mit einer Geschwindigkeit von 25°C bis 60°C pro Stunde ab.

Bevorzugt führt man die Stufen b) und c) von Anfang bis Ende in Anwesenheit von Sauerstoff durch. Hierzu kann man beispielsweise Sauerstoff durch den verwendeten Ofen durchleiten.

Als Ausgangsmaterialien verwendet man vorzugsweise Y_2O_3 , CuO und wasserhaltiges Bariumhydroxid mit einem Hydrat-Wassergehalt, der einer Menge von max. 2,5 Mol Wasser, z. B. 5 Gew.-% bis 2,5 Mol Wasser, pro Mol Bariumhydroxid entspricht.

Besonders bevorzugt verwendet man wasserhaltiges Bariumhydroxid, das einen Hydrat-Wassergehalt von 15 bis 19 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des wasserhaltigen Bariumhydroxids, enthält. Ein solches bevorzugtes wasserhaltiges Bariumhydroxid kann man durch Trocknung von Bariumhydroxid-Octahydrat auf den gewünschten Restwassergehalt erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt man vorzugsweise derart durch, daß man das Mahlgut zunächst relativ schnell, z. B. mit einer Geschwindigkeit von 80°C bis 100°C pro Stunde, von Umgebungstemperatur auf eine Temperatur von 880°C bis 900°C bringt, dann langsamer, z. B. mit einer Geschwindigkeit von weniger als 5°C pro Stunde, auf eine Endtemperatur von 920°C bis 950°C bringt. Bei dieser Temperatur glüht man dann 7 bis 13 Stunden. Das Gut läßt man dann nach der natürlichen Abklingkurve des Ofens abkühlen. Ähnlich führt man dann Stufe c) durch.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig so durchgeführt, daß das zu behandelnde Ausgangsmaterial bzw. Zwischenprodukte und Endprodukte möglichst wenig mit Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid in Berührung geraten. Dies kann man durch Arbeiten unter wasserfreier, kohlendioxidfreier Atmosphäre bewirken. Beispielsweise kann man trockene, kohlendioxidfreie Luft oder Inertgasatmosphäre einsetzen, z. B. unter Verwendung von trockenem Stickstoffgas oder, besonders beim Kalzinieren und Glühen, unter Sauerstoffatmosphäre arbeiten.

Für den Fachmann ist klar, daß man von möglichst reinen Ausgangsmaterialien ausgeht. Solche Materialien sind im Handel erhältlich. Ein gut verwendbares reines Yttriumoxid mit einer Reinheit von 99,9% und ein entsprechend reines Kupferoxid ist im Chemikalienhandel erhältlich. Es ist empfehlenswert, die Ausgangsmaterialien noch einer Trocknungsoperation zu unterwerfen. Die Trocknung kann beispielsweise bei einer Temperatur von 110°C über einen Zeitraum von 10 bis 20 Stunden erfolgen.

Reine, strontiumarme Bariumverbindungen sind ebenfalls im Handel erhältlich, z. B. ein hochreines, strontiumarmes Bariumhydroxid-Octahydrat. Um dieses Bariumhydroxid-Octahydrat in das bevorzugt verwendete wasserhaltige Bariumhydroxid mit einem Wassergehalt von max. 2,5 Mol pro Mol Bariumhydroxid, bzw. in ein wasserhaltiges Bariumhydroxid mit einem Wassergehalt zwischen 15 und 19 Gew.-% zu überführen, kann man es zunächst zwischen 95 und 110°C längere Zeit trocknen, z. B. bis zu 60 Stunden lang, und anschließend ebenfalls eine längere Zeit bei 105°C. Man trocknet so lange, bis der Restwassergehalt den gewünschten Wert erreicht hat. Dies kann durch Überprüfung des Gewichtsverlustes beim Trocknen auf einer Waage erfolgen. Ein Gewichtsverlust von etwa 34 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Bariumhydroxid-Octahydrat, entspricht einem wasserhaltigen Bariumhydroxid mit einem Wassergehalt von 17,7 Gew.-%.

Da im herzustellenden Supraleitermaterial die Molverhältnisse bezüglich Yttrium, Barium und Kupfer sich etwa wie 1 : 2 : 3 verhalten sollen, ist es empfehlenswert, die verwendeten Rohmaterialien auf ihren Gehalt an Yttrium, Barium und Kupfer zu analysieren.

Der Bariumgehalt in Bariumhydroxid-Octahydrat beispielsweise kann aufgrund eines herstellungsbedingt schwankenden Wassergehalts ebenfalls schwanken.

Vor der Durchführung des ersten Temperatur-Zeitprogramms werden die Ausgangsmaterialien, sofern notwendig, vermahlen. Beim Vermahlen sollen alle etwaig vorhandenen Klumpen zerkleinert werden. Die Partikelgröße der Ausgangsmaterialien sollte nicht größer als 2 mm sein. Besonders wichtig ist das separate Vermahlen des durch Trocknen von Bariumhydroxid-Octahydrat hergestellten wasserhaltigen Bariumhydroxids. Hier gilt das vorstehend gesagte, daß man nämlich Kontakt mit Feuchtigkeit und Kohlendioxid nach Möglichkeit vermeiden oder auf ein minimales Ausmaß verringern und jeweils den Bariumgehalt analytisch bestimmen sollte.

Die Vermahlung kann z. B. in einer Kugelmühle durchgeführt werden.

Die Ausgangsmaterialien werden dann so abgewogen, daß das Mol-Verhältnis von Yttrium zu Barium zu Kupferoxid 1 : 2 : 3 beträgt. Die abgewogenen Ausgangsmaterialien werden dann unter Zusatz von organischen Lösungsmitteln intensiv zerkleinert und dabei intensiv vermischt. Das Gemisch soll möglichst homogen sein. Es ist deshalb empfehlenswert, die Mischung mindestens 4 Stunden lang mit der Kugelmühle zu vermahlen.

Nach dem Mahlen wird das erzeugte Gemisch getrocknet und, sofern man eine Kugelmühle benutzt hat, die verwendeten Kugeln entfernt. Das getrocknete Gemisch wird bei hohem Druck, bspw. 500 oder mehr bar, zu Formlingen, beispielsweise Pellets, verpreßt und dann kalziniert und gegläht.

Nach dem Abkühlen wird das kalzinierte Material feinzerkleinert, zweckmäßig auf eine Feinheit von ≤

0,06 mm, unter hohem Druck, beispielsweise 500 oder mehr bar, zu Formkörpern verpreßt und der zweiten Kalzination unterworfen.

Nach dem zweiten Kalzinieren wird erneut zerkleinert. Je nach gewünschter Anwendung wählt man die Partikelgröße. Man kann z. B. Partikel hoher Feinheit, z. B. mit einer Partikelgröße von 100 µm oder weniger, bis hinab zu 50 µm, 5 µm oder noch weniger erzeugen.

Freiießende Kornfraktionen verwendet man z. B. zum Flammsspritzen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Hochtemperatursupraleiter-Materialien unterscheiden sich gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien durch die hohe Homogenität und einen besonders geringen Kohlenstoffgehalt, der unterhalb 0,02% liegt. Der Wert für x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist < 0,1. Die Qualität der supraleitenden Phase wird z. B. durch Lage, Aufspaltung und Intensität des Dubletts bei 32,88° und 32,6° des Winkels 2 Theta im Röntgenbeugungsspektrum (Strahlung: CuK_α) gekennzeichnet.

Die Elementverteilung, bestimmt mittels EDX (Elektronendiffraktions-Röntgenspektroskopie) am Rasterelektronenmikroskop Cambridge 250 S MK II, ausgewertet mit dem Gerät "Tracor-Northern 2000", das die Elementverteilung graphisch sichtbar macht, zeigt überdurchschnittlich hohe Homogenität.

Die Nebeninterferenzen bei der Röntgenbeugung mit 2 Theta-Werten von 29 bis 31° sind < 2% I/I_0 .

Die Anwesenheit der orthorhombischen Phase, die die supraleitenden Eigenschaften bestimmt, kann überprüft werden, indem eine gekühlte Probe über einen starken Magneten gebracht wird. Die Levitation der Probe zeigt die orthorhombische Phase an. Aufgrund der beim erfindungsgemäßen Material beobachteten Levitation kann auf einen hohen Gehalt an orthorhombischer Phase geschlossen werden.

Der Anteil an orthorhombischer Phase wird mittels halbquantitativer Auswertung der Hauptröntgenreflexe bestimmt und durch resistive und induktive Messungen während zunehmender Abkühlung von Prüfkörpern bestätigt.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Material weist bei einer Differentialthermoanalyse keinen Peak bei etwa 840°C auf, es enthält also kein Bariumcarbonat.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Vormischungen zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren.

Diese erfindungsgemäßen Vormischungen umfassen 1/2 Moläquivalent Yttriumoxid, 2 Moläquivalente $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Form von wasserhaltigem Bariumhydroxid mit einem Hydrat-Wassergehalt von bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise 15 und 19 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserhaltigen Bariumhydroxids, und 3 Moläquivalente Kupferoxid. Besonders bevorzugt enthalten sie Bariumhydroxid mit einem Hydrat-Wassergehalt zwischen 16 und 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserhaltigen Bariumhydroxids. Das Atomverhältnis von Yttrium:Ba:Cu in den Vormischungen liegt zweckmäßig im Bereich $1 : 2 \pm 0,05 : 3 \pm 0,05$.

Zur Herstellung der Vormischungen geht man aus von Yttriumoxid, wasserhaltigem Bariumhydroxid und Kupferoxid. Die Bestandteile werden intensiv miteinander vermahlen und intensiv miteinander vermischt. Dies kann in bekannten Zerkleinerungs- und Mischapparaturen geschehen. So eignen sich Kugelmühlen, Stößmühlen u. a. sehr gut, da mit ihnen das Vormaterial gleichzei-

tig zerkleinert und vermischt werden kann.

Die Vormischungen sind für die Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Material verwendbar. Man kann sie beispielsweise nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren in solches Material überführen.

Wasserhaltiges Bariumhydroxid mit einem Wassergehalt von 15 bis 19 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserhaltigen Bariumhydroxids, kann man herstellen, indem man Bariumhydroxid mit höherem Wassergehalt bis zum gewünschten Wassergehalt von 15 bis 19 Gew.-% trocknet. Bevorzugt geht man aus von Bariumhydroxid-Octahydrat. Die Trocknung geschieht zweckmäßig unter Ausschluß von Kohlendioxid bei Temperaturen zwischen 100°C und 120°C. Anschließend kann noch eine Zerkleinerung auf eine Partikelgröße von < 2 mm erfolgen.

Wasserhaltiges Bariumhydroxid, besonders das vorstehend beschriebene $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit einem Wassergehalt von 15 bis 19 Gew.-%, läßt sich, wie vorstehend beschrieben, als Zwischenprodukt für die Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Material mit besonders guten Eigenschaften verwenden. Seine Verwendung ist deshalb besonders vorteilhaft, da $\text{Ba}(\text{OH})_2$ beim Erhitzen des wasserhaltigen Bariumhydroxids zumindest teilweise in Lösung geht und beim Erhitzen feste, hochreaktive Bariumhydroxid-Partikel entstehen, die so klein sind, daß es gerechtfertigt ist, ihre Partikelgröße mit "0" um zu bezeichnen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen erläutert, ohne daß dadurch der Schutzzumfang begrenzt werden soll.

Beispiel 1

Herstellung von Bariumhydroxid mit einem Wassergehalt von 17,6 Gew.-%

Hochreines strontiumarmes Bariumhydroxid-Octahydrat wurde 120 Stunden lang bei 95 bis 110°C entwässert, bis der Trockenverlust, bezogen auf das ursprüngliche Gewicht des eingesetzten Bariumhydroxid-Octahydrats, 34 Gew.-% betrug. Das resultierende Produkt entsprach gemäß Analyse einem Bariumhydroxid mit 2,04 mol Wasser pro Mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Der Wassergehalt betrug also 17,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des bei der Trocknung erhaltenen wasserhaltigen Bariumhydroxids.

Das bei der Trocknung erhaltene wasserhaltige Bariumhydroxid wurde dann in einer Kugelmühle fein zerkleinert (Partikelgrößen 0 bis 0,06 mm). Es wurde darauf geachtet, daß möglichst geringer Kontakt mit Luft erfolgte (Vermeidung von Wasser- und CO_2 -Aufnahme).

Ausbeute: quantitativ.

Beispiel 2

Herstellung von 1-2-3-Hochtemperatursupraleiter-Material

2.1. Herstellung der Vormischung

Als Yttriumverbindung wurde handelsübliches Y_2O_3 verwendet. Der Reinheitsgrad lag bei 99,9%. Das Material wurde 15 Stunden lang bei 110°C getrocknet.

Als Kupferverbindung wurde handelsübliches CuO mit einem Reinheitsgrad von 99,97% verwendet.

Die Ausgangsmaterialien wurden vor der Herstellung

der Vormischung eingemahlen.

Die Ausgangsmaterialien, also Yttriumoxid, Kupferoxid und das in Beispiel 1 hergestellte wasserhaltige Bariumhydroxid wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung des herzustellenden Materials abgewogen. Zur Herstellung des 1-2-3-Hochtemperatursupraleiter-Materials wurden 3,5 kg Yttriumoxid, 7,4 kg Kupferoxid und 12,95 kg des wasserhaltigen Bariumhydroxids aus Beispiel 1 eingesetzt. Die ausgewogenen Mengen wurden in eine Kugelmühle eingebracht und mit einem organischen Lösungsmittel versetzt. Das Gemisch wurde solange gemahlen, bis es homogen war. Dies dauerte mehr als 4 Stunden. Der Inhalt der Kugelmühle wurde dann in einen auf 100°C temperierten, mit Stickstoff gespülten Trockenschrank eingebracht. Beim Trocknen bildete sich die Vormischung. Diese wurde mit einem Druck von ca. 500 bar zu Pellets verpreßt und dann kalzinert und geglüht.

Dazu wurde das stückige Material in einen Brennofen überführt. Der Brennofen muß eine Zuführungsleitung für Sauerstoffgas aufweisen und eine Abgasleitung, so daß während des gesamten Glühvorganges ein Sauerstoffstrom durch den Ofen durchgeleitet werden kann.

Nach dem Einbringen des zu kalzinierenden Materials wurde der Ofen verschlossen, die Ofentemperatur von Umgebungstemperatur (etwa 25°C) binnen 10 Stunden auf 890°C gebracht und etwaig vorhandenes CO_2 ausgetrieben. Anschließend wurde die Temperatur auf 940°C gebracht und 10 Stunden dort gehalten. Dann wurde das Material nach der natürlichen Ofenabkühlkurve erkalten gelassen. Das Material wurde dann aus dem Ofen genommen, mittels eines Backenbrechers zunächst grob gebrochen, dann auf einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser unterhalb von 1 mm fein gebrochen und schließlich auf einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von < 10 µm feinstzerkleinert oder es wurde in einer Kugelmühle gemahlen, bis maximal 1,5 Gew.-% der Partikel einen Partikeldurchmesser von weniger als 63 µm aufwiesen.

Das zerkleinerte Material wurde dann bei einem Druck von ca. 500 bar zu Pellets verpreßt und dann kalzinert. Hierzu wurde es im Sauerstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von etwa 90°C pro Stunde von Umgebungstemperatur (etwa 25°C) auf 940°C gebracht, 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und dann im Sauerstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von 30°C pro Stunde auf ca. 100°C abgekühlt. Danach wurde das Material auf die gewünschte Partikelgröße zerkleinert und analysiert.

pH-Wert-Analyse: pH-Wert einer wäßrigen Aufschlämmung sollte bei 7 liegen und 9 nicht überschreiten. Diese Bedingung war erfüllt.

Differentialthermoanalyse: kein exothermer Peak bei 840°C, d. h. das Material war carbonatfrei.

Röntgenbeugungsspektrum (CuK_α)

Das im Röntgenbeugungsspektrum (CuK_α) auftretende Dublett bei 32,88° und 32,6° für 2-Theta soll nach Lage, Aufspaltung und Intensität dem an der Modellsubstanz entsprechen. Diese Bedingung war erfüllt; demnach war die Qualität sehr gut.

Widerstandsmessung

Der auf die Ordinate projizierte Widerstand im Widerstand-Temperatur-Diagramm zwischen 300 Kelvin und 150 Kelvin sollte nahe 0, die Sprungtemperatur T_c

bei resistiver Messung sollte bei 92 Kelvin liegen. Beide Bedingungen waren erfüllt.

Meißner-Effekt

Die gekühlte Probe schwebte frei über einem starken Kobalt-Samarium-Dauermagneten (0,3 Tesla). Aus der Levitation bei 77 Kelvin über flüssigen N₂ konnte auf einen hohen Anteil orthorhombischer Phase geschlossen werden.

Elektrische Messungen

Die resistive Messung des elektrischen Widerstands während der Abkühlung einer Probe zeigte bei 92 Kelvin, daß kein Widerstand mehr vorhanden war und Supraleitung vorlag (Sprungtemperatur $T_c = 92$ K).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Material auf Basis von Yttrium-Barium-Kupferoxid, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, wobei als Ausgangsverbindungen Yttriumoxid (Y_2O_3), wasserhaltiges Bariumhydroxid, dessen Wassergehalt einer Menge von maximal 2,5 Mol H₂O pro Mol Bariumhydroxid entspricht, und Kupferoxid verwendet werden, und wobei

a) die Ausgangsverbindungen intensiv vermahlen und dabei intensiv miteinander vermischt werden,

b) das Mahlgut in kompakter Form kalziniert, geglüht und abgekühlt wird, indem das Mahlgut zunächst mit einer Geschwindigkeit von 80 bis 100°C pro Stunde von Umgebungstemperatur auf 880°C bis 900°C aufgeheizt wird, um etwaiges, im Mahlgut als Carbonat gebundenes CO₂ auszutreiben, dann auf eine Endtemperatur von 920°C bis 950°C aufgeheizt, dann 5 bis 15 Stunden bei der Endtemperatur gehalten, das Gut dann abgekühlt wird, und zwar ab 500°C mit einer Geschwindigkeit von 25 bis 60°C pro Stunde,

c) das abgekühlte Gut unter intensiver Vermischung zerkleinert, das zerkleinerte Gut bei einem Druck von 500 bis 1000 bar verpreßt und das verpreßte Gut erneut geglüht wird, indem man das verpreßte Gut zunächst auf eine Endtemperatur von 935°C bis 945°C gebracht, das Gut 15 Stunden bis 25 Stunden lang bei der Endtemperatur gehalten und dann abgekühlt wird, und zwar ab 500°C mit einer Geschwindigkeit von 25°C bis 60°C pro Stunde,

wobei in Stufen b) und c) mindestens zwischen dem Erreichen einer Temperatur von 880°C beim Aufheizen und dem Erreichen einer Temperatur von 200°C beim Abkühlen in Anwesenheit von Sauerstoff gearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserhaltiges Bariumhydroxid, dessen Hydrat-Wassergehalt einer Menge von 5 Gew.-% bis max. 2,5 Mol H₂O pro Mol Bariumhydroxid entspricht, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß wasserhaltiges Bariumhydroxid, das durch Trocknung von Bariumhydroxid-Octahydrat auf einen Restwassergehalt von 15 bis 19 Gew.-%,

vorzugsweise 16 bis 18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des wasserhaltigen Bariumhydroxids, erhalten wurde, verwendet wird.

4. Vormischung zur Herstellung von Hochtemperatursupraleiter-Material auf Basis von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, umfassend 1/2 Mol-Äquivalent Y_2O_3 , 2 Mol-Äquivalente $Ba(OH)_2$ in Form von wasserhaltigem Bariumhydroxid mit einem Hydrat-Wassergehalt von bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 19 Gew.-%, insbesondere 16 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserhaltigen Bariumhydroxids, und 3 Mol-Äquivalente CuO zur Anwendung in dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

- Leerseite -